

明細書

複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途

技術分野

[0001] 本発明は、複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関し、特に透過性、機械的強度、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び高温保存特性のバランスに優れた複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、リチウム電池用を始めとする電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に広く用いられている。

[0003] リチウム二次電池用及びリチウムイオン電池用のセパレータには、外部回路の短絡、過充電等により引き起こされる電池の発熱、発火、破裂事故等を防止するため、異常時の発熱により細孔が閉塞して電池反応を停止する機能とともに、高温になつても形状を維持して正極物質と負極物質が直接反応する危険な事態を防止する機能が要求される。しかし現在セパレータとして広く用いられている、湿式法により製造されたポリエチレン微多孔膜は、高い強度を有し、かつシャットダウン温度が低いという特性を有するものの、特に高容量電池に使用した場合に高温保存状態で酸化され易く、電池容量が低下し易い。一方乾式法により製造されたポリプロピレン微多孔膜からなるセパレータは、高温保存状態で酸化されにくいものの、強度が低く、強度のバラツキも大きいため、電池生産性に難点がある。

[0004] 無孔化維持上限温度が高く、無孔化維持温度領域が広い多孔質フィルムとして、特開平7-304110号(特許文献1)は、ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンフィルムを交互に積層して三層以上の積層フィルムを形成し、これを延伸することにより多孔化した積層多孔質フィルムを提案している。

[0005] 耐酸化性に優れたポリオレフィン樹脂微多孔質膜として、特開2003-92096号(特許文献2)は、分子量1万未満のポリオレフィン樹脂を0.5質量%以下含む微多孔質膜を提案している。

[0006] 特開2003-59477号(特許文献3)は、低温収縮微多孔膜と、これより高い吸熱開始温度を有する高温収縮微多孔膜とを各々1枚以上有し、低温収縮微多孔膜と高温収縮微多孔膜とがそれぞれ独立に収縮可能に積層されたセパレータを具備する電池を提案している。特許文献3の電池は、高温下でも高温収縮微多孔膜の形状が維持されるので、電池安全性に優れている。

[0007] 特許文献1:特開平7-304110号公報

特許文献2:特開2003-92096号公報

特許文献3:特開2003-59477号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし特許文献1に記載の積層多孔質フィルムは乾式法(延伸により多孔化する方法)により製造されているため、低強度及び強度のバラツキに起因する電池生産性に関する難点を十分解決したとは言い難い。特許文献2は実施例ではポリエチレンのみを使用した微多孔質膜を作製しており、この微多孔質膜はメルトダウン温度が比較的低い。特許文献2はポリエチレンとポリプロピレンをブレンドしてもよいことを記載しているが、この場合メルトダウン温度のみならずシャットダウン温度も上昇してしまい、シャットダウン特性が低下する。特許文献3に記載のセパレータは、高温で保存した場合に、低温収縮微多孔膜が酸化され易いので、高温下でのサイクル寿命性能及び放置性能が必ずしも十分ではなかった。

[0009] 従って、本発明の目的は、透過性、機械的強度、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び高温保存特性のバランスに優れた複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題に鑑み銳意研究の結果、本発明者らは、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、質量平均分子量が5,000～500,000の範囲内であり、かつ25℃の温度における100 gのトルエンに対する溶解量が0.5 g以上であるポリプロピレンを含む被覆層を形成することにより得られる複合微多孔膜は、透過性、機械的強度、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び高温保存特性のバランスに優れていることを見出し、

本発明に想到した。

[0011] すなわち、本発明の複合微多孔膜は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、ポリプロピレンを含む被覆層が形成されたものであって、前記ポリプロピレンの質量平均分子量は5,000～500,000の範囲内であり、前記ポリプロピレンの25℃の温度における100 gのトルエンに対する溶解量は0.5 g以上であり、厚さを25 μ mに換算した場合の透気度は50～10,000秒／100 ccであることを特徴とする。

[0012] 前記質量平均分子量(Mw)は、10,000～250,000の範囲内であるのが好ましい。ポリプロピレンの25℃の温度における100 gのトルエンに対する溶解量は1g以上であるのが好ましく、1.5 g以上であるのが特に好ましい。前記被覆層は、1m²当りの前記ポリオレフィン微多孔膜に対して0.1～5g形成されているのが好ましく、0.5～3g形成されているのがより好ましい。前記ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]は、0.07～0.93の範囲内にあるのが好ましく、0.12～0.88の範囲内にあるのがより好ましく、0.16～0.84の範囲内にあるのが特に好ましい。

[0013] 本発明の好ましい実施態様による複合微多孔膜は、次の下記物性(1)～(6)を有する。

- (1) 空孔率は25～95%であり、30～90%であるのが好ましく、35～85%であるのがより好ましい。
- (2) 厚さを25 μ mに換算した場合の透気度は100～3,000秒／100 ccである。
- (3) 突刺強度は5,000 mN／25 μ m以上である。
- (4) シャットダウン温度は120～140℃である。
- (5) メルトダウン温度は155℃以上である。
- (6) リチウム二次電池に組み込んだ場合の80℃／30日間保存後の電池容量回復率(保存後の電池容量×100／初期電池容量)は、70%以上である。

[0014] 本発明の複合微多孔膜の製造方法は、前記ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、(a) 前記ポリプロピレンとその良溶媒とを含む混合液を塗布し、前記良溶媒を除去して前記ポリプロピレンの濃度を上げることにより、前記ポリプロピレンの相と前記良溶媒の相とに分離した構造とした後、前記良溶媒の残部を除去するか、(b) 前記混合液を塗布し、冷却することにより前記ポリプロピレンの相と前記良溶媒の相とに

分離した構造とした後、前記良溶媒を除去するか、(c) 前記混合液を塗布し、前記ポリプロピレンに対する貧溶媒に接触させた後、前記良溶媒を選択的に揮発させて塗布層を前記ポリプロピレンの相と前記貧溶媒の相とに分離した構造とし、前記貧溶媒を除去するか、(d) 前記ポリプロピレンと前記良溶媒と前記貧溶媒とを含む混合液を塗布し、前記良溶媒を選択的に除去して塗布層を前記ポリプロピレンの相と前記貧溶媒の相とに分離した構造とした後、前記貧溶媒を除去することを特徴とする。

[0015] 上記(a)～(d)のいずれの方法においても、塗布する混合液のポリプロピレン濃度は0.5～10質量%であるのが好ましい。

[0016] 複合微多孔膜が一層優れた特性を得るために、前記ポリプロピレンは下記条件(7)～(16)を満たすのが好ましい。

(7) 均一系又は不均一系の金属錯体触媒を用いて、配位重合法により調製されたものである。

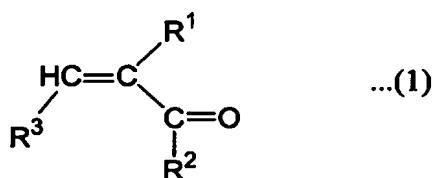
(8) 上記(7)に記載のプロピレンは、副生した結晶性ポリプロピレンが除去されたものである。

(9) 上記(7)に記載の均一系の金属錯体触媒はバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。

(10) ラセミダイアド分率[r]及び／又はMwが異なる2種以上のポリプロピレンを含む組成物である。

(11) 下記一般式(1)：

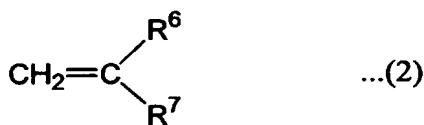
[化1]



[但しR¹は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し(以下同じ)、R²はOR⁴基(R⁴は水素原子;ハロゲン基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基;アルキル置換基を有してもよい芳香族基;-(CH₂)_a-O-P(O)(OR^b)基又は-(CH₂)_a-O-P(O)(O⁻)(O-(CH₂)_b-N⁺R³)基(a及びbはそれぞれ1～5の整数である);Li、Na又はKからなる

群から選ばれたアルカリ金属基;炭素数5～10の脂環式炭化水素基;グリシジル基; $-R^5-COCR^1=CH_2$ 基(R^5 は炭素数1～10のアルキレン基又は $[(CH_2)_q-O-]_r$ 基を表し、 q 及び r はそれぞれ1～5の整数である。以下同じ。); $-R^5OR^1$ 基; $-R^5Si(OR^1)_3$ 基;あるいは $-R^5-NCO$ 基を表す。以下同じ。)、 $-NR^1_2$ 基、 $-R^5-NR^1_2$ 基又はCl、Br、F及びIからなる群から選ばれたハロゲン基を表し、 R^3 は水素原子又は $-COR^2$ 基を表す。]、及び／又は下記一般式(2):

[化2]



[但し R^6 は水素原子もしくは炭素数1～10のアルキル基、又はCl、Br、F及びIからなる群から選ばれたハロゲン基を表し(以下同じ)、 R^7 は $-Ar-X'$ 基(X' は R^6 基、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、 $-CH=CH_2$ 基又は $-OCO-R^6$ 基を表す)、 $-OCO-R^6$ 基、 $-CHO$ 基、 $-COR^6$ 基、 $-CN$ 基、ピリジル基、ピロリドニル基、 $-Si(OR^1)_3$ 基(但し R^1 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す)、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、 $-OR^6$ 基、 $-OSO_3^M$ 基(M はLi、Na又はKからなる群から選ばれたアルカリ金属基を表す)又は $-NH-CO-R^6$ 基を表す。]により表される変性剤により処理されたものである。

(12) 上記(11)に記載の一般式(1)により表される化合物は、(メタ)アクリル酸及びそのアルキルエステル、グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩及びそのハロゲン化物、並びに $-OH$ 基又はアルコキシ基、アミノ基もしくはイソシアネート基のいずれかを含む(メタ)アクリル酸誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(13) 上記(11)に記載の一般式(2)により表される化合物は、スチレン誘導体、ビニル化合物及び不飽和ジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(14) 上記(11)～(13)のいずれかに記載の変性剤の導入量は、ポリプロピレン1分子当たりの分子数で1～500個であり、より好ましくは1～400個であり、特に好ましくは1～300個である。

(15) 上記(11)～(13)のいずれかに記載の変性剤により処理されたポリプロピレンと、未変性のポリプロピレンとを含み、各ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]及びMwは同じでも異なってもよい組成物である。

(16) 上記(11)～(13)のいずれかに記載の変性剤により処理されたポリプロピレンを2種以上含み、各ポリプロピレンを処理した変性剤は異なり、各ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]及びMwは同じでも異なってもよい組成物である。

[0017] 複合微多孔膜が一層優れた特性を得るために、前記ポリオレフィン微多孔膜は下記条件(17)～(23)を満たすのが好ましい。

(17) 空孔率は25～95%である。

(18) 厚さを25 μ mに換算した場合の透気度(JIS P8117)は50～10,000秒/100 ccであり、より好ましくは100～3,000秒/100 ccである。

(19) 平均貫通孔径は0.005～1 μ mである。

(20) 引張破断強度は100 MPa以上である。

(21) 突刺強度は5,000 mN/25 μ m以上である。

(22) 熱収縮率(105°C/8時間)は長手方向(MD)及び幅方向(TD)ともに15%以下である。

(23) 厚さは5～200 μ mである。

[0018] 複合微多孔膜が一層優れた特性を得るために、前記ポリオレフィンは下記条件(24)～(32)を満たすのが好ましい。

(24) ポリエチレン又はポリエチレン組成物を含む。

(25) 上記(24)に記載のポリエチレンのMwは 1×10^4 ～ 5×10^6 である。

(26) 上記(25)に記載のポリエチレンのMwは 1×10^5 ～ 4×10^6 である。

(27) 上記(24)～(26)のいずれかに記載のポリエチレンは超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(28) 上記(24)～(27)のいずれかに記載のポリエチレンはMw 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンである。

(29) 上記(24)～(28)のいずれかに記載のポリエチレンの質量平均分子量(Mw)と数

平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n (分子量分布)は5~300である。

(30) 上記(24)に記載のポリエチレン組成物は超高分子量ポリエチレンを必須とし、更に高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む。

(31) 上記(30)に記載のポリエチレン組成物は $M_w 5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリエチレンと $M_w 1 \times 10^4$ 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンを含む。

(32) 上記(30)又は(31)に記載のポリエチレン組成物は、任意成分として、各々の M_w が 1×10^4 ~ 4×10^6 の範囲内のポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリオクテン、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレン；並びに M_w が 1×10^3 ~ 4×10^4 の範囲内のポリエチレンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリオレフィンを含む。

[0019] 本発明の複合微多孔膜は電池用セパレータとして有用である。

発明の効果

[0020] 本発明の複合微多孔膜は、 M_w が5,000~500,000の範囲内であり、かつ25°Cの温度における100 gのトルエンに対する溶解量が0.5 g以上であるポリプロピレンを含む被覆層が形成されており、厚さを25 μ mに換算した場合の透気度が50~10,000秒/100 ccであり、好ましくは100~3,000秒/100 ccであるので、透過性、機械的強度、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び高温保存特性のバランスに優れている。

[0021] 本発明の複合微多孔膜は電池用セパレータとして用いた場合に、高温下でのサイクル寿命性能及び放置性能の低下が少なく、しかも電池製造工程における電解液注入性に優れ、充放電を繰り返しても電池構成部材間の隙間が生じず、電極-セパレータ間の界面抵抗も低減できるので、安全性及び信頼性に優れた電池が得られる。さらに本発明の複合微多孔膜は薬液に対する濡れ性、分離性能、透過性及び機械的強度に優れているので、分離膜として好適である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施例によるコイン型リチウム二次電池を示す概略断面図である。

符号の説明

[0023] 1…正極

1a…集電体

1b…正極活性物質層

2…負極

2a…集電体

2b…負極活性物質層

3…電解液

4…セパレータ

5…ガスケット

11…正極ケース

12…負極ケース

発明を実施するための最良の形態

[0024] [1] ポリオレフィン微多孔膜

(1) ポリオレフィン

ポリオレフィン微多孔膜を構成するポリオレフィンは单一物又は二種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよいが、ポリエチレンを含むのが好ましい。ポリエチレンの質量平均分子量(M_w)は特に制限されないが、通常は 1×10^4 ～ 1×10^7 であり、好ましくは 1×10^4 ～ 5×10^6 であり、より好ましくは 1×10^5 ～ 4×10^6 である。

[0025] ポリエチレンの種類としては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンが挙げられる。中でもポリエチレンとしては超高分子量ポリエチレンが好ましい。超高分子量ポリエチレンの M_w は 5×10^5 以上であるのが好ましく、 1×10^6 ～ 15×10^6 の範囲内であるのがより好ましく、 1×10^6 ～ 5×10^6 の範囲内であるのが特に好ましい。上記各種ポリエチレンは、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を使用することができる。

[0026] ポリエチレンは单一物又は二種以上のポリエチレンからなる組成物のいずれの場合でも、その質量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n (分子量分布

)が、限定的でないが、5～300の範囲内であるのが好ましく、10～100の範囲内であるのがより好ましい。分子量分布を調整するために、ポリエチレンを多段重合により調製してもよい。勿論ポリエチレンとしては一段重合したものも使用可能である。

[0027] ポリオレフィン組成物としては、上記超高分子量ポリエチレンを含む組成物がより好ましい。上記超高分子量ポリエチレンを含むポリオレフィン組成物は、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含むのが好ましく、高密度ポリエチレンを含むのがより好ましい。これらの高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンのMwは 1×10^4 以上～ 5×10^5 未満であるのが好ましい。

[0028] 上記超高分子量ポリエチレンを含むポリオレフィン組成物には、任意成分として、各々のMwが 1×10^4 ～ 4×10^6 の範囲内のポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリオクテン、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレン；並びにMwが 1×10^3 ～ 4×10^4 の範囲内のポリエチレンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリオレフィンを添加してもよい。これらの任意に添加可能なポリオレフィンの添加量は、ポリオレフィン組成物全体を100質量部として80質量部以下であるのが好ましい。

[0029] (2) 製造方法

ポリオレフィン微多孔膜を製造するには、例えば特公平6-104736号に開示の方法を採用することができる。但しこの方法に限定する趣旨ではない。特公平6-104736号に開示の方法を利用すると、(i) 上記ポリオレフィンに成膜用溶剤を添加した後、溶融混練してポリオレフィン溶液を調製し、(ii) ポリオレフィン溶液をダイリップより押し出した後、冷却してゲル状成形物を形成し、(iii) 得られたゲル状成形物を延伸し、(iv) 延伸物から洗浄溶媒により成膜用溶剤を除去し、(v) 得られた膜を乾燥することにより、ポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。

[0030] (3) 望ましい物性

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜としては、空孔率が25～95%であり、厚さを $25 \mu m$ に換算した場合の透気度(JIS P8117)が50～10,000秒／100 ccであり、好ましくは100～3,000秒／100 ccであり、平均貫通孔径が0.005～1 μm であり、引張破断

強度が100 MPa以上であり、突刺強度が5,000 mN／25 μ m以上であり、熱収縮率(105°C／8時間)が長手方向(MD)及び幅方向(TD)ともに15%以下であり、厚さが5～200 μ mであるものが望ましい。

[0031] [2] 被覆層

本発明の複合微多孔膜は、Mwが5,000～500,000の範囲内であり、かつ25°Cの温度における100 gのトルエンに対する溶解量が0.5 g以上であるポリプロピレンを含む被覆層が形成されている。

[0032] (1) ポリプロピレン

ポリプロピレンのMwは5,000～500,000である必要があり、10,000～250,000であるのが好ましい。ポリプロピレンのMwを5,000未満とすると熱的安定性が不十分となり、一方500,000超とすると適度な濃度の塗布液の粘度が高くなり過ぎて、微多孔膜に均一に塗布するのが困難となる。ポリプロピレンの分子量分布(Mw／Mn)は1.01～100であるのが好ましく、1.1～50であるのがより好ましい。

[0033] ポリプロピレンの25°Cの温度における100 gのトルエンに対する溶解量は0.5 g以上である必要があり、1g以上であるのが好ましく、1.5 g以上であるのが特に好ましい。この溶解量が0.5 g未満であると、塗布液を調製するのが困難である。

[0034] ポリプロピレンには、とり得る立体繰り返し単位が3通りあり、各々アイソタクチック・ポリプロピレン、シンジオタクチック・ポリプロピレン及びアタクチック・ポリプロピレンと呼ばれている。アイソタクチック・ポリプロピレンは、不斉炭素原子の立体配置がポリプロピレン主鎖に沿って全て同じであり、即ち連続する単量体単位のメチル基がポリプロピレン主鎖を通る仮想平面の同じ側にある(例えば全てのメチル基が同平面の上方にある)立体化学的構造を有する。シンジオタクチック・ポリプロピレンは、互いに鏡像異性の関係にある2つの単量体単位(ラセミダイアド:連なった2つの単量体単位が有する不斉炭素原子の立体配置が互いに異なる)が、ポリプロピレン主鎖に沿って規則的に続く(鎖中の連続するモノマー単位のメチル基がポリマー主鎖を通る仮想平面の両側に交互に存在している)立体化学的構造を有する。アタクチック・ポリプロピレンは、不斉炭素原子の立体配置がポリプロピレン主鎖に沿ってランダムに並ぶ立体化学的構造を有する。

[0035] ラセミダイアド分率[r]は、ポリプロピレンの立体規則性の指標であり、ポリプロピレンのシンジオタクチック性の度合を表すものである。例えば、ラセミダイアド分率[r]が1、即ち100%の場合には、そのポリプロピレンは全てシンジオタクチック・ポリプロピレンからなる。ラセミダイアド分率[r]は、当業者に周知の方法、即ち¹³C-NMRで測定した立体規則性の構造に起因するピーク強度の積分値から得られる。

[0036] ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]は、限定的ではないが0.07～0.93の範囲内にあるのが好ましく、0.12～0.88の範囲内にあるのがより好ましく、0.16～0.84の範囲内にあるのが特に好ましい。ラセミダイアド分率[r]が0.07未満又は0.93超であると有機溶媒に対する溶解性が低い。

[0037] ポリプロピレンは、Mwが5,000～500,000の範囲内であり、かつ25°Cの温度における100 gのトルエンに対する溶解量が0.5 g以上である限り、他のオレフィン又はジオレフィンとの共重合体であってもよい。他のオレフィンとしてはエチレン又はα-オレフィンが好ましい。α-オレフィンの炭素数は4～8が好ましい。炭素数4～8のα-オレフィンとして、例えば1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。ジオレフィンの炭素数は4～14が好ましい。炭素数4～14のジオレフィンとして、例えばブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等が挙げられる。他のオレフィン又はジオレフィンの含有量は、プロピレン共重合体を100モル%として10モル%未満であるのが好ましい。

[0038] ポリプロピレンは単独物でもよいし、2種以上のポリプロピレンを含む組成物であってもよい。ポリプロピレン組成物としては、例えば(i) ラセミダイアド分率[r]及び/又はMwが異なる2種以上のポリプロピレンを含む組成物、(ii) 変性剤により処理されたポリプロピレンと、未変性のポリプロピレンとを含み、各ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]及びMwは同じでも異なってもよい組成物、(iii) 各々異なる変性剤により処理されたポリプロピレンを2種以上含み、各ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]及びMwは同じでも異なってもよい組成物等が挙げられる。

[0039] (2) ポリプロピレンの調製法
上記(1)で述べたポリプロピレンの調製法は特に限定されないが、均一系及び/又は不均一系の金属錯体触媒を用い、溶媒中でプロピレンを重合する方法が好ましい

。溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン(THF)等が挙げられる。但しプロピレンの重合は、溶媒を用いずに、プロピレンバルク中又はプロピレン気相中で行つてもよい。

[0040] (A) 均一系金属錯体触媒

均一系の金属錯体触媒としては、酸素、窒素等のヘテロ原子を含む有機化合物と遷移金属とからなる金属錯体触媒や、有機金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒等が挙げられる。均一系の金属錯体触媒の具体例として、

- (i) バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物とからなる触媒、
- (ii) (ii-1) チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属のアルコキシ錯体並びに／又はアルキルアミノ錯体と、(ii-2) アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなる触媒、
- (iii) (iii-1) チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の錯体であって、シクロアルカジエニル基又はその誘導体を2つ及びハログン基又はアルキル基を有する錯体(メタロセン化合物)と、(iii-2) アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなる触媒、
- (iv) (iv-1) チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の化合物であって、シクロアルカジエニル基又はその誘導体を1つ並びにアルコキシ基及び／又はアルキルアミノ基を有する化合物と、(iv-2) アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなる触媒、
- (v) ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類とからなる触媒
- (vi) チタンジアミド錯体と有機アルミニウムとからなる触媒、
- (vii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体と、アルミノキサン類とからなる触媒、

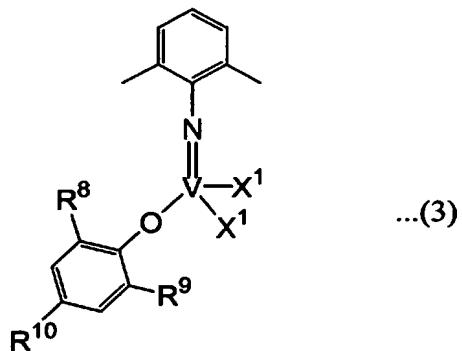
(viii) チタン等のピロールイミン錯体と、アルミニノキサン類とからなる触媒等が挙げられる。

[0041] (a) 触媒(i)

上記(i)の触媒(触媒(i))のバナジウム錯体としては、例えば、Makromol. Chem. 180、pp.57-64(1979)に記載の触媒が挙げられ、具体的には、 VOCl_3 、 VCl_4 、 $\text{V}(\text{acetylacetonato})_3$ 、 $\text{V}(2-\text{Me}-1,3-\text{butanedionato})_3$ 、 $\text{V}(1,3-\text{butanedionato})_3$ 、 $\text{VO}(\text{acetylacetonato})_2$ 、 $\text{VOCl}_2(\text{acetylacetonato})$ 、 $\text{VOCl}(\text{acetylacetonato})_2$ 、 $\text{VO}(\text{OR})_3$ (OR はアルコキシ基を表す。)、 $\text{V}(\text{benzoylacetonato})_3$ 、 $\text{V}(\text{benzoyl trifluoroacetonato})_3$ 、 $\text{V}(\text{dibenzoylmethanato})_3$ 、 $\text{V}(\text{furoylacetonato})_3$ 、 $\text{V}(\text{trifluoroacetylacetonato})_3$ 、 $\text{V}(3-\text{phenylacetylacetonato})_3$ 、 $\text{V}(2,4-\text{hexanedionato})_3$ 、 $\text{V}(\text{trifluorodimethyl}-2,4-\text{hexanedionato})_3$ 等が挙げられる。

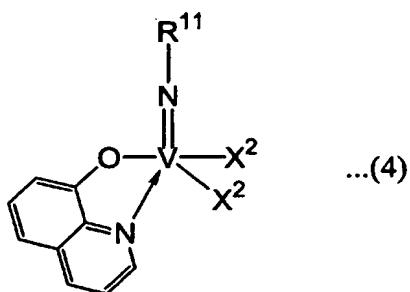
[0042] バナジウム錯体としてはまた、下記一般式(3):

[化3]



(但し X^1 はF、Cl、Br、I、炭素数1～10の炭化水素基又は炭素数1～8のアルコキシ基を表し、 R^8 ～ R^{10} はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を表す。)、又は下記一般式(4)

[化4]



(但し X^2 は F、Cl、Br、I、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基を表し、 R^{11} は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。) により示されるような、アルキルイミド又はアリールイミド等の配位子を有するものも挙げられる。

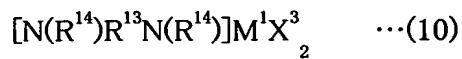
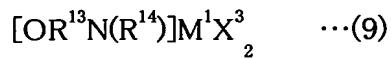
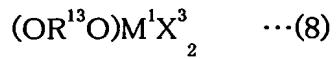
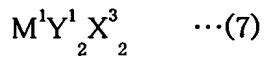
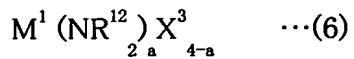
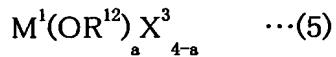
[0043] 有機アルミニウム化合物としては、例えば、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニオキサン等のアルミニオキサン類が挙げられる。

[0044] 触媒(i)には、必要に応じて電子供与体を添加することができる。電子供与体としては、アルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、マロン酸、有機酸又は無機酸のエステル、モノエーテル、ジエーテル又はポリエーテル等の含窒素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。電子供与体の使用量は、バナジウム錯体 1 モルに対して 0.01 ～ 20 モルである。

[0045] 得られるポリプロピレンの分子量、分子量分布及び収量は、反応温度及び反応時間をコントロールすることにより調節できる。バナジウム錯体の使用量は、プロピレン 1 モル当たり 1×10^{-5} ～ 0.1 モルであり、好ましくは 1×10^{-4} ～ 5×10^{-2} モルである。有機アルミニウム化合物の使用量は、プロピレン 1 モル当たり 1×10^{-4} ～ 0.1 モルであり、好ましくは 5×10^{-3} ～ 0.05 モルである。重合反応は -100 ～ 100 °C の温度で 0.5 ～ 50 時間行い、好ましくは -90 ～ 50 °C の温度で 1 ～ 30 時間行い、より好ましくは -80 ～ 30 °C の温度で 1 ～ 15 時間行う。

[0046] (b) 触媒(ii)

上記(ii)の触媒(触媒(ii))を用いる場合、上記(ii-1)の錯体の具体例として下記一般式(5)～(10);



(M^1 はTi、Zr又はHfを表し、 R^{12} は炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R^{13} は2価の芳香族基、2価の脂環式炭化水素基、2価の脂肪族炭化水素基、又は酸素、窒素、珪素等の異種元素を含む2価の有機基を表し、 R^{14} は1価の芳香族基、1価の脂環式炭化水素基又は1価の脂肪族炭化水素基を表し、 X^3 はF、Cl、Br又はIを表し、 a は2～4の整数を表し、 Y^1 はアセチルアセトン配位子、メチルブタンジオン配位子、ブタンジオン配位子、ベンゾイルアセトン配位子、ベンゾイルトリフルオロアセトン配位子、ジベンゾイルメタン配位子、フロイルアセトン配位子、トリフルオロアセチルアセトン配位子、3-フェニルアセチルアセトン配位子、2,4-ヘキサンジオン配位子、トリフルオロジメチル-2,4-ヘキサンジオン配位子等を表す。)により示される化合物が挙げられる。

[0047] 上記(ii-1)の錯体の具体的な化合物としては、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 、
 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-s-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-t-C_4H_9)_4$ 、
 $Ti(O-cycloC_5H_9)_4$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_4$ 、 $Ti(OC_6H_5)_4$ 、 $Ti(O-cycloC_6H_{11})_4$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-C_2H_5)_4Cl$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4Cl$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4Br$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4Cl$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_4Br$ 、
 $Ti(O-s-C_4H_9)_4I$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_2Cl$ 、 $Ti(O-cycloC_6H_{11})_2F$ 、 $Ti[N(C_2H_5)_2]$ 、 $Ti[N(n-C_3H_7)_2]$ 、 $Ti[N(i-C_3H_7)_2]$ 、 $Ti[N(n-C_4H_9)_2]$ 、 $Ti[N(s-C_4H_9)_2]$ 、 $Ti[N(t-C_4H_9)_2]$ 、
 $Ti[N(cycloC_5H_9)_2]$ 、 $Ti[N(C_5H_{11})_2]$ 、 $Ti[N(C_6H_5)_2]$ 、 $Ti[N(cycloC_6H_{11})_2]$ 、 $Ti[N(C_6H_6)_2]$ 、 $Ti[N(C_2H_5)_2Cl]$ 、 $Ti[N(n-C_3H_7)_2Cl]$ 、 $Ti[N(i-C_3H_7)_2Br]$ 、 $Ti[N(s-C_4H_9)_2Cl]$ 、
 $Ti[N(n-C_4H_9)_2Br]$ 、 $Ti[N(t-C_4H_9)_2I]$ 、 $Ti[N(C_5H_{11})_2F]$ 、 $Ti[N(C_5H_{11})_2Cl]$ 、
 $Ti(acetylacetonato)_2Cl$ 、 $Ti(methylbutanedionato)_2Cl$ 、 $Ti(butanedionato)_2Cl$ 、

$\text{Ti}(\text{benzoylacetato})_{2-2}$ 、 $\text{Ti}(\text{benzoyl trifluoroacetonato})_{2-2}$ 、 $\text{Ti}(\text{dibenzoylmethanato})_{2-2}$ 、
 $\text{Ti}(\text{furoylacetato})_{2-2}$ 、 $\text{Ti}(\text{trifluoroacetylacetato})_{2-2}$ 、 $\text{Ti}(2,4\text{-hexanedionato})_{2-2}$
 Cl_{2-2} 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_4$ 、
 $\text{Zr}(\text{O-s-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-cycloC}_5\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、
 $\text{Zr}(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_{52})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_2$
 Br_{2-2} 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-s-C}_4\text{H}_9)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{Zr}(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{11})_2\text{F}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]$
 $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{cycloC}_5\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]$
 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{52})_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{cycloC}_6\text{H}_{11})_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4]$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_{52})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 、
 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{F}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{acetylacetato})_{2-2}$ 、
 $\text{Zr}(\text{methylbutanedionato})_{2-2}$ 、 $\text{Zr}(\text{butanedionato})_{2-2}$ 、 $\text{Zr}(\text{benzoylacetato})_{2-2}$ 、
 $\text{Zr}(\text{benzoyl trifluoroacetonato})_{2-2}$ 、 $\text{Zr}(\text{dibenzoylmethanato})_{2-2}$ 、 $\text{Zr}(\text{furoylacetato})_{2-2}$ 、
 $\text{Zr}(\text{trifluoroacetylacetato})_{2-2}$ 、 $\text{Zr}(2,4\text{-hexanedionato})_{2-2}$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、
 $\text{Hf}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{O-s-C}_4\text{H}_9)_4$ 、
 $\text{Hf}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{O-cycloC}_5\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{11})_4$ 、
 $\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_{52})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2$
 Cl_2 、 $\text{Hf}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{O-s-C}_4\text{H}_9)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{11})_2\text{F}_2$ 、
 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、
 $\text{Hf}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{cycloC}_5\text{H}_9)_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{52})_4]$
 $\text{Hf}[\text{N}(\text{cycloC}_6\text{H}_{11})_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4]$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_{52})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{Hf}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{I}_2$ 、
 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{F}_2$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{acetylacetato})_{2-2}$ 、
 $\text{Hf}(\text{methylbutanedionato})_{2-2}$ 、 $\text{Hf}(\text{butanedionato})_{2-2}$ 、 $\text{Hf}(\text{benzoylacetato})_{2-2}$ 、
 $\text{Hf}(\text{benzoyl trifluoroacetonato})_{2-2}$ 、 $\text{Hf}(\text{dibenzoylmethanato})_{2-2}$ 、 $\text{Hf}(\text{furoylacetato})_{2-2}$ 、
 $\text{Hf}(\text{trifluoroacetylacetato})_{2-2}$ 、 $\text{Hf}(2,4\text{-hexanedionato})_{2-2}$ 等が挙げられる。

[0048] 上記(ii-2)のアルミニオキサン類としては、例えばメチルアルミニオキサン、エチルアルミニオキサン、イソブチルアルミニオキサン、これらアルミニオキサン中の未反応アルミニウム化合物

物を除去することにより精製した乾燥アルミニキサン等が挙げられる。ホウ素化合物としては、例えばトリフェニルボラン、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルメチルトリスペンタフルオロボレート等が挙げられる。ホウ素化合物は単独で使用できるが、トリアルキルアルミニウムやアルキルアルミニウムハライドのような有機アルミニウム化合物と併用してもよい。有機アルミニウム化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジオクチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等が挙げられる。

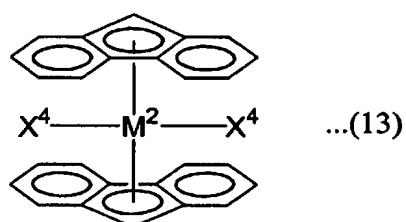
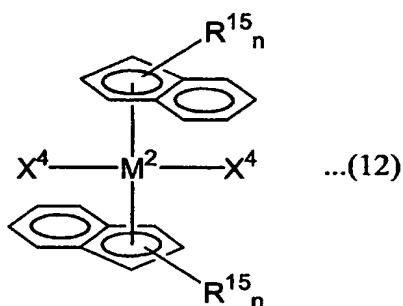
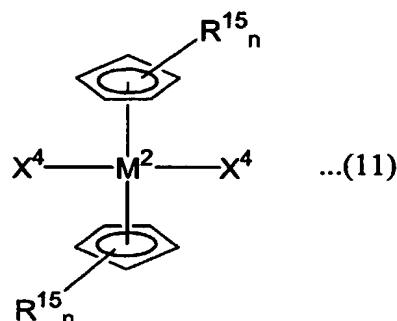
[0049] 上記(ii-1)の錯体の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-5} ～0.5モルであり、好ましくは 1×10^{-4} ～0.1モルである。上記(ii-2)の化合物の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-6} ～0.5モル、好ましくは 1×10^{-5} ～0.1モルである。重合反応は-100～100°Cの温度で0.5～50時間行い、好ましくは-80～80°Cの温度で1～30時間行う。

[0050] (c) 触媒(iii)

上記(iii)の触媒(触媒(iii))を用いる場合、上記(iii-1)の錯体(メタロセン化合物)としては、2つのシクロアルカジエニル基又はその誘導体が架橋されていないもの(非架橋性メタロセン化合物)、1ヶ所で架橋されているもの(1架橋性メタロセン化合物)及び2ヶ所で架橋されているもの(2架橋性メタロセン化合物)が挙げられる。

[0051] 非架橋性メタロセン化合物としては、例えば下記一般式(11)～(13);

[化5]



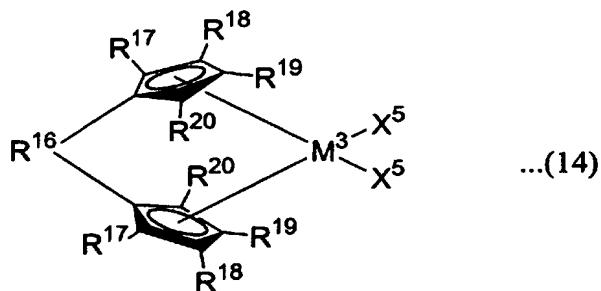
(但し M^2 は Ti、Zr 又は Hf のいずれかの金属を表し、 X^4 はハロゲン基、炭素数 1~8 の脂肪族炭化水素基、又は炭素数 6~10 の芳香族炭化水素基を表し、 R^{15} は水素原子、炭素数 1~8 の脂肪族炭化水素基、芳香族基又は脂環式炭化水素基を表し、 n は 1~3 の整数を表す。) により示される化合物が挙げられる。

[0052] 非架橋性メタロセン化合物の具体例として、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジエチル、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、 $(C_5H_5)_2Zr(C_6H_5)_2$ 、 $(C_5H_4-i-C_3H_7)_2ZrCl_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrCl_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrBr_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrI_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrF_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2Zr(CH_3)_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2Zr(C_6H_5)_2$ 、 $[C_5H_4-CH(CH_3)(C_6H_5)_2]ZrCl_2$ 等を挙げることが

できる。

[0053] 1架橋性メタロセン化合物としては、例えば下記一般式(14);

[化6]



(但しM³はTi、Zr又はHfのいずれかの金属を表し、R¹⁶は2価の芳香族基、2価の脂環式炭化水素基、2価の脂肪族炭化水素基、又は酸素、窒素、珪素等の異種元素を含む2価の有機基を表し、R¹⁷～R²⁰はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を表し、R¹⁷～R²⁰のうち少なくとも一つは水素原子であり、X⁵はハロゲン基、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。)により表される化合物が挙げられる。

[0054] 上記式(14)により表される化合物の具体例として、例えばCH₂CH₂

(methylcyclopentadienyl)₂ZrBr₂、(CH₃)₂

Si(cyclopentadienyl)(dimethylcyclopentadienyl)ZrBr₂、(C₆H₅)₂

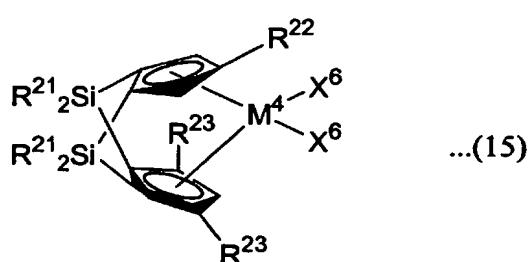
C(ethylcyclopentadienyl)₂ZrCl₂、CH₂CH₂CH₂

(ethylcyclopentadienyl)(trimethylcyclopentadienyl)Zr(CH₃)₂、CH₂CH₂

(isopropylcyclopentadienyl)₂ZrCl₂等が挙げられる。

[0055] 2架橋性メタロセン化合物としては、例えば下記一般式(15);

[化7]



(但しR²¹～R²³は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を表す。X⁶はハロゲン基、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。M⁴はTi、Zr又はHfのいずれかの金属である。R²¹～R²³は同じであっても、異なっていても良い。)により表される化合物が挙げられる。

[0056] 上記式(15)により表される化合物として、例えば、J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, No. 3, p.565 (1999) に記載の化合物が挙げられ、具体的には、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)₂ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)(η⁵-C₅H₂-3-CH₃)ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)[η⁵-C₅H₂-3-CH(CH₃)]ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)[η⁵-C₅H-3,5-CH(CH₃)]ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₂-4-CH₃)[η⁵-C₅H-3,5-(CH(CH₃))₂]ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)[η⁵-C₅H₂-4-CH(CH₃)]₂[η⁵-C₅H-3,5-(CH(CH₃))₂]ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)[η⁵-C₅H₂-4-Si(CH₃)]₂[η⁵-C₅H₂-3,5-(CH(CH₃))₂]ZrCl₂、(1,2-(C₆H₅)₂Si)₂[η⁵-C₅H₂-4-Si(CH₃)]₂[η⁵-C₅H-3,5-(CH(CH₃))₂]ZrCl₂、(1,2-Me₂Si)[η⁵-C₅H₂-4-Si(CH₃)]₂[η⁵-C₅H-3,5-(CH(CH₃))₂]Zr(CH₃)₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)₂HfCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)(η⁵-C₅H₂-3-CH₃)HfCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)₂TiCl₂、(1,2-Me₂Si)(η⁵-C₅H₃)(η⁵-C₅H₂-3-CH₃)TiCl₂等が挙げられる。

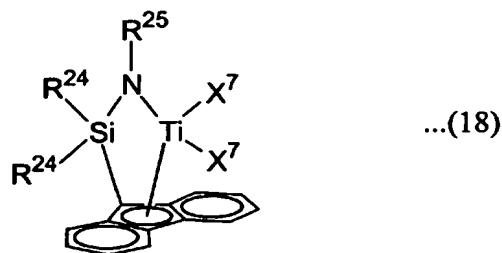
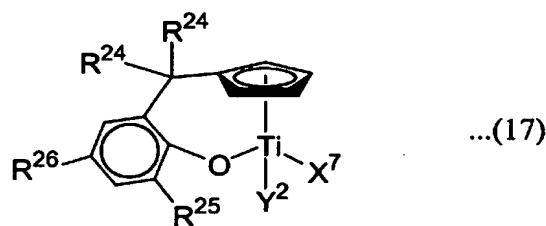
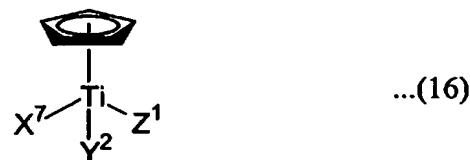
[0057] 上記(iii-2)のアルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物に関しては、上記触媒(ii)と同じでよい。

[0058] 上記(iii-1)のメタロセン化合物の使用量は、プロピレン1モル当り 5.0×10^{-7} ～ 5.0×10^{-3} モルであり、好ましくは 1.0×10^{-6} ～ 1.0×10^{-4} モルである。上記(iii-2)の化合物の使用量は、プロピレン1モル当り 1.0×10^{-5} ～ 5.0 モルであり、好ましくは 1.0×10^{-3} ～ 0.1 モルである。重合反応は -100 ～ 90°C の温度で 0.1 ～ 100 時間行い、好ましくは -50 ～ 50°C の温度で 1 ～ 50 時間行う。

[0059] (d) 触媒(iv)

上記(iv)の触媒(触媒(iv))を用いる場合、上記(iv-1)の化合物としては、下記一般式(16)～(18):

[化8]



(但しX⁷、Y²、Z¹はそれぞれ独立にF、Cl、BrもしくはIからなる群から選択されるハロゲン基、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシ基、置換基を有しても良い炭素数6～14の芳香族炭化水素基、又は炭素数6～14のアルコキシ基を表し、R²⁴～R²⁶はそれぞれ独立に炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有しても良い炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表す。X⁷、Y²、Z¹及びR²⁴～R²⁶は同じであっても、異なっていても良い。)に示されるような化合物等が挙げられる。

[0060] 一般式(16)により表される化合物としては、例えばCpTi(OMe)₃、CpTi(OEt)₃、CpTi(O-iPr)₃、CpTi(O-tBu)₃、CpTi(OC₆H₅)₃、CpTi(2-Me-OC₆H₄)₃、CpTi(2-Et-OC₆H₄)₃、CpTi(2-Pr-OC₆H₄)₃、CpTi(2-tBu-OC₆H₄)₃、CpTi(2,6-Me₂-OC₆H₃)₃、CpTi(2,6-Et₂-OC₆H₃)₃、CpTi(2,6-iPr₂-OC₆H₃)₃、CpTi(2,6-tBu₂-OC₆H₃)₃、CpTi(2-Me-6-tBu-OC₆H₃)₃、CpTi(3-Me-6-tBu-OC₆H₃)₃、CpTi(OMe)Cl₂、CpTi(OMe)₂Cl、CpTi(OC₆H₅)Cl₂、CpTi(OC₆H₅)₂Cl、CpTi(OMe)(OC₆H₅)Cl等が挙げられる。一般式(17)により表される化合物としては、例えば(Me₂C)Cp(C₆H₄)OTiCl₂、[

$(C_6H_5)_2C]Cp(C_6H_4)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(3-Me-C_6H_3)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(5-Me-C_6H_3)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(3-tBu-C_6H_3)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(3,5-Me_2-C_6H_2)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(3,5-tBu_2-C_6H_2)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(3-Me-5-tBu-C_6H_2)_2OTiCl$ 、 $(Me_2C)Cp(3-tBu-5-Me-C_6H_2)_2OTiCl$ 等が挙げられる。一般式(18)により表される化合物としては、例えば $MeNSiMe_2(Flu)TiCl_2$ 、 $tBuNSiMe_2(Flu)TiCl_2$ 、 $C_6H_5NSiMe_2(Flu)TiCl_2$ 、 $tBuNSi(C_6H_5)_2(Flu)TiCl_2$ 、 $tBuNSiMe_2(Flu)TiMe_2$ 等が挙げられる。

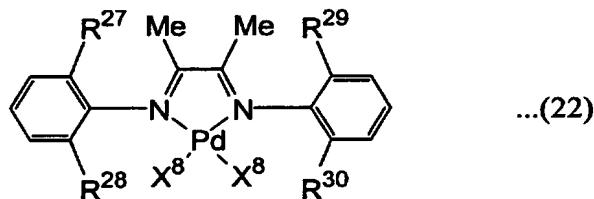
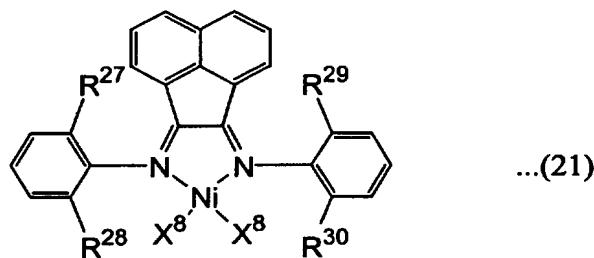
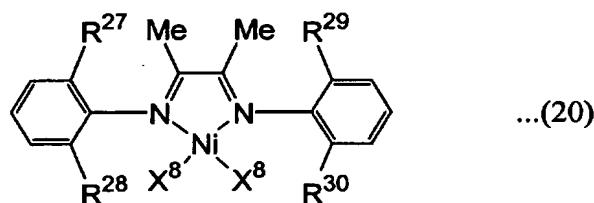
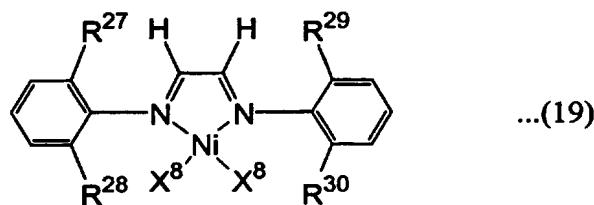
[0061] 上記(iv-2)のアルミニノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物に関しては、上記触媒(ii)と同じでよい。

[0062] 上記(iv-1)の化合物の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-8} ～0.1モルであり、好ましくは 1×10^{-7} ～ 5×10^{-2} モルである。上記(iv-2)の化合物の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-8} ～0.1モルであり、好ましくは 1×10^{-7} ～0.05モルである。重合反応は、-100～90℃の温度で0.5～100時間行い、好ましくは-50～50℃の温度で1～50時間行う。

[0063] (e) 触媒(v)

上記(v)の触媒(触媒(v))を用いる場合、ジイミン錯体としては、例えば、下記一般式(19)～(22):

[化9]



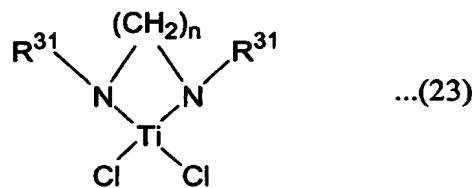
(但し X^8 はCl又はメチル(Me)基を表し、 $R^{27} \sim R^{30}$ はそれぞれ独立にメチル(Me)基又はイソプロピル(iPr)基を表し、同じであっても異なっていても良い。)により表される化合物等が挙げられる。アルミニノキサン類に関しては、上記触媒(ii)と同じでよい。

[0064] ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルであり、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。アルミニノキサン類の使用量は、プロピレン1モル当り $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルであり、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$ モルである。重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で0.5~100時間行い、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度で1~50時間行う。

[0065] (f) 触媒(vi)

上記(vi)の触媒(触媒(vi))を用いる場合、チタンジアミド錯体としては、下記式(23);

[化10]

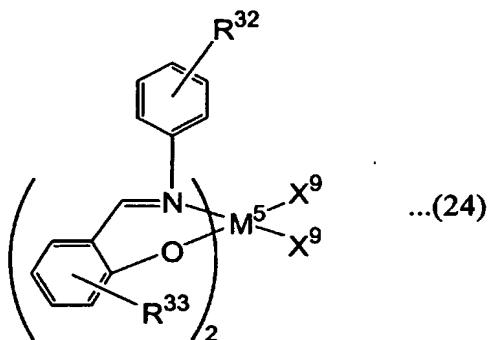


(但しR³¹は炭化水素基を表し、nは1～10の整数を表す。)により表される化合物が挙げられる。上記式(23)において、R³¹は芳香族環基又はアルキル置換基を有する芳香族環基であるのが好ましく、具体的にはジプロピルフェニル基が挙げられる。上記式(23)において、nは2～5の整数であるのが好ましい。

[0066] (g) 触媒(vii)

上記(vii)の触媒(触媒(vii))を用いる場合、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体としては、例えば下記一般式(24):

[化11]



(但しM⁵はTi、Zr又はHfのいずれかの金属を表し、R³²及びR³³はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基を表し、X⁹はF、Cl、Br又はIを表す。)により表されるような化合物等が挙げられる。アルミニオキサン類に関しては、上記触媒(ii)と同じでよい。

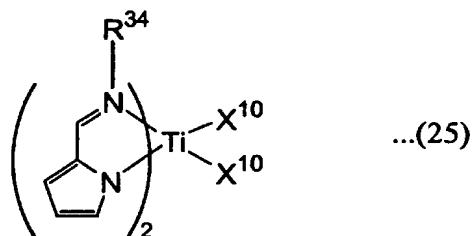
[0067] 重合反応は、0～200°Cの温度で0.5～100時間行い、好ましくは50～150°Cの温度で1～50時間行う。反応溶媒としては、上記飽和脂肪族炭化水素、上記飽和脂環式炭化水素、上記芳香族炭化水素等が挙げられる。チタン、ジルコニウム、ハフニウム

等のフェノキシイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-5} ～0.1モルであり、好ましくは 5×10^{-6} ～ 5×10^{-2} モルである。アルミノキサン類の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-6} ～0.1モルであり、好ましくは 5×10^{-4} ～0.05モルである。

[0068] (h) 触媒(viii)

上記(viii)の触媒(触媒(viii))を用いる場合、チタン等のピロールイミン錯体としては、例えば下記一般式(25):

[化12]



(但し X^{10} はF、Cl、Br又はIを表し、 R^{34} は炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基を表す。)により表されるような化合物等が挙げられる。アルミノキサン類に関しては、上記触媒(ii)と同じでよい。

[0069] チタン等のピロールイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-6} ～0.1モルであり、好ましくは 5×10^{-6} ～ 5×10^{-2} モルである。アルミノキサン類の使用量は、プロピレン1モル当り 1×10^{-6} ～0.1モルであり、好ましくは 5×10^{-4} ～0.05モルである。重合反応は、0～200°Cの温度で0.5～100時間行い、好ましくは50～150°Cの温度で1～50時間行う。

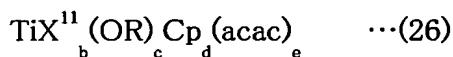
[0070] 上記触媒(i)～(viii)のうち触媒(i)～(iii)が好ましく、触媒(i)がより好ましい。触媒(i)～(viii)のいずれを用いる場合でも、分子量調節剤として、水素、ジエチル亜鉛、Si-H結合含有化合物等を添加することができる。また触媒(i)～(viii)は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持することができる。

[0071] 金属錯体触媒を用いて調製したポリプロピレンは、副生した結晶性ポリプロピレンを除去する必要がある。副生結晶性ポリプロピレンを除去する方法としては、例えば非晶性ポリプロピレンを溶解するが結晶性ポリプロピレンを溶解しない溶媒を使用し、ろ過、遠心分離等の方法により不溶部を除去する方法が挙げられる。

[0072] (B) 不均一系金属錯体触媒

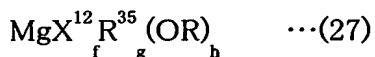
不均一系の金属錯体触媒としては、(a) チタン化合物、ジルコニウム化合物及びハフニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と、(b) マグネシウム化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と、(c) 有機アルミニウム化合物とかなる触媒系を使用できる。

[0073] 上記(a)の化合物の配位子としては、ハロゲン基、アルコキシ基及びその誘導体、シクロペンタジエニル基及びその誘導体、アセチルアセトン及びその誘導体等が使用できる。配位数は2~4が好ましく、4がより好ましい。例えばチタン化合物として、下記式(26);



(但し X^{11} はハロゲン基を表し、 OR はアルコキシ基を表し、 Cp はシクロペンタジエニル基を表し、 acac はアセチルアセトンを表し、 b, c, d, e はそれぞれ0~4の整数であり、かつ $b+c+d+e=4$ を満たす。)により表されるものが挙げられる。上記式(26)を満たす化合物として、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 Cp_2TiCl_2 、 $(\text{acac})_2\text{TiCl}_2$ 等が挙げられる。

[0074] 上記(b)の化合物の配位子としては、ハロゲン基、アルキル基及びその誘導体、アルコキシ基及びその誘導体等が挙げられる。例えばマグネシウム化合物の場合、下記式(27);



(但し X^{12} はハロゲン基を表し、 R^{35} はアルキル基を表し、 OR はアルコキシ基を表し、 f, g, h はそれぞれ0~2の整数であり、かつ $f+g+h=2$ を満たす。)が例示される。

[0075] 上記(c)の有機アルミニウム化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムハライド類；メチルアルミニオキサン類等が挙げられる。

[0076] 不均一系の金属錯体触媒としては、特に結晶性の低いポリプロピレンの合成や、エチレン・プロピレン共重合体の合成用に開発されたものが好ましい。

[0077] 不均一系の金属錯体触媒を用いる場合にも、分子量調節剤として、水素、ジエチ

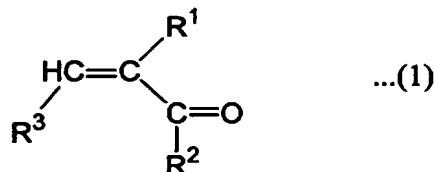
ル亜鉛、Si-H結合含有化合物等を添加することができる。不均一系の金属錯体触媒は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持することができる。不均一系触媒を担体に担持する方法として、特公平7-121970号、特公平7-121971号、特公平7-121972号、特開昭62-295909号、特開昭63-54407号、特開昭63-54408号等に記載の方法が利用できる。

[0078] 不均一系の金属錯体触媒には電子供与性化合物を添加してもよい。添加できる電子供与性化合物の種類としては、特公平7-121970号に記載のものが挙げられ、具体的にはエステル、ケトン、エーテル、ケイ素化合物等が挙げられる。中でも電子供与性化合物としてはエーテルが好ましい。エーテルとしては、特開平1-236203号、特開平3-294308号等に記載のものが利用できる。上記のように金属錯体触媒を用いて調製したポリプロピレンは、副生した結晶性ポリプロピレンを除去する必要がある。

[0079] (3) 変性処理

ポリプロピレンは、以下に述べる方法により変性してもよく、これにより電極に対する接着性が向上する。変性剤としては、下記一般式(1):

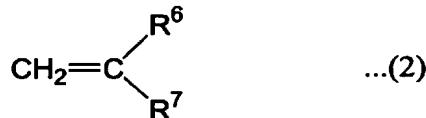
[化13]



[但しR¹は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し(以下同じ)、R²はOR⁴基(R⁴は水素原子;ハロゲン基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基;アルキル置換基を有してもよい芳香族基;-(CH₂)_a-O-P(O)(OR^b)基又は-(CH₂)_a-O-P(O)(O⁻)(O-(CH₂)_b-N⁺R¹)基<a及びbはそれぞれ1～5の整数である>;Li、Na又はKからなる群から選ばれたアルカリ金属基;炭素数5～10の脂環式炭化水素基;グリシジル基;R⁵-COCR¹=CH₂基<R⁵は炭素数1～10のアルキレン基又は-[(CH₂)_q-O-]_r-基を表し、q及びrはそれぞれ1～5の整数である。以下同じ。>;-R⁵OR¹基;-R⁵Si(OR¹)₃基;あるいは-R⁵-NCO基を表す。以下同じ。)、-NR¹₂基、-R⁵-NR¹₂基又はCl、Br、F及びIからなる群から選ばれたハロゲン基を表し、R³は水素原子又は-COR²基を表す。]、及び

下記一般式(2):

[化14]



[但しR⁶は水素原子もしくは炭素数1～10のアルキル基、又はCl、Br、F及びIからなる群から選ばれたハロゲン基を表し(以下同じ)、R⁷は-Ar-X'基(X'はR⁶基、-OH基、-COOH基、-NH₂基、-CN基、-NO₂基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、-CH=CH₂基又は-OCO-R⁶基を表す)、-OCO-R⁶基、-CHO基、-COR⁶基、-CN基、ピリジル基、ピロリドニル基、-Si(OR¹)₃基(但しR¹は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す)、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、-OR⁶基、-OSO₃M基(MはLi、Na又はKからなる群から選ばれたアルカリ金属基を表す)又は-NH-CO-R⁶基を表す。]により表される化合物が好ましい。

[0080] 一般式(1)により表される変性剤として、(メタ)アクリル酸;メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、トリフェニルメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、トリフェニルメチルメタクリレート等のアルキルエステル;グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジルエステル;アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸カリウム塩、アクリル酸リチウム塩、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸カリウム塩、メタクリル酸リチウム塩等の(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩;アクリル酸クロライド、アクリル酸プロミド、 α -クロロメチルアクリレート、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸プロミド、 α -クロロメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸のハロゲン化物;アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリル酸誘導体;エチレングリ

コールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート等のジ(メタ)アクリレート;2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシプロピルアクリレート、トリメキシシリルプロピルアクリレート、2-メキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-メキシエチルメタクリレート、トリメキシシリルプロピルメタクリレート等の-OH基又はアルコキシ基含有(メタ)アクリル酸誘導体;2-イソシアナートエチルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレート等のイソシアナート基含有(メタ)アクリル酸誘導体;エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-メタクリロイロキシエチルホスホリルコリン、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})-\text{O}-\text{NH}_3^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 等のリン含有(メタ)アクリル酸誘導体が挙げられる。

[0081] 中でも一般式(1)により表される化合物としては、(メタ)アクリル酸及びそのアルキルエステル、グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩及びそのハロゲン化物、並びに-OH基又はアルコキシ基、アミノ基もしくはイソシアネート基のいずれかを含む(メタ)アクリル酸誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

[0082] 一般式(2)により表される化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル化合物;塩化ビニル、臭化ビニル、ふつ化ビニル、よう化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸カリウム塩、ビニルスルホン酸リチウム塩、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ビニルピリジン、N-ビニルピリジン、ビニルピロリドン、アクロレイン、メチルビニルケトン、イソブチルビニルケトン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド、アリルクロライド等のビニル化合物;スチレン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレン、ジビニルベンゼン、ビニル安息香酸、シアノスチレン、ニトロスチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アセトキシスチレン、p-ジメチルアミノメチルス

チレン等のスチレン誘導体;マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。中でも一般式(2)により表される化合物としてはスチレン誘導体、ビニル化合物及び不飽和ジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

[0083] ポリプロピレンを変性するには、ラジカル反応開始剤の存在下においてポリプロピレンと上記変性剤を反応させる。変性は有機溶媒中で行うのが好ましい。変性には混練機を使用するのが好ましい。必要に応じて窒素雰囲気下で変性してもよい。

[0084] 有機溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン等の飽和脂肪族炭化水素;シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

[0085] ラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系;過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサン等の過酸化物を使用することができる。

[0086] 通常は1種の変性剤を用いるが、2種以上を用いることもできる。2種以上の変性剤を用いる場合、それらを予め混合してからポリプロピレンと反応させることができるが、2段以上の多段で変性剤を添加し、ポリプロピレンと反応させてもよい。

[0087] 変性反応は、50～200℃の温度範囲内で行い、好ましくは60～160℃の温度で行う。反応時間は0.5時間以上であり、1～10時間が好ましい。反応時間が長いほど、ポリプロピレンに対する変性剤の導入量が向上する。変性剤の導入量は、ポリプロピレン1分子当たりの分子数で1～500個であるのが好ましく、1～400個であるのがより好ましく、1～300個であるのが特に好ましい。

[0088] 上記の方法により得られる変性ポリプロピレンにおいて、変性剤は、ポリプロピレン主鎖に対してグラフト結合している。変性剤が2ヶ所以上に導入された場合、主鎖のポリプロピレンに変性剤がランダムに導入され、ペンドント構造を有するものとなる。

[0089] (4) 架橋処理

ポリプロピレンを架橋してもよく、これにより複合微多孔膜が電解液を吸収し、高温

で膨潤した場合の形状変化を抑制することができる。架橋方法としては、電離放射線を照射する方法、架橋剤を用いる方法、加硫する方法等が挙げられる。電離放射線としては α 線、 β 線、 γ 線、電子線等を用いることができる。架橋剤としては、不飽和結合を2つ以上有する化合物、例えばブタジエン、イソブレン等が挙げられる。

[0090] (5) 添加可能なポリマー

被覆層には、本発明の効果を損なわない限り、上記ポリプロピレン以外のポリマーを添加することができる。添加可能な他のポリマーとしては、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン及びポリアリーレンスルファイトからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

[0091] フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、フッ化ビニリデン共重合体及びフッ化ビニル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。フッ化ビニリデン共重合体のフッ化ビニリデン単位含有率、及びフッ化ビニル共重合体のフッ化ビニル単位含有率は、それぞれ75質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのがより好ましい。フッ化ビニリデン又はフッ化ビニルと共に重合するモノマーの例として、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジフルオロクロロエチレン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル、酪酸ビニル、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ブトキシメチルアクリルアミド、酢酸アリル、酢酸イソプロペニル等が挙げられる。

[0092] 中でもフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン及びフッ化ビニリデン共重合体が好ましい。フッ化ビニリデン共重合体としては、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)共重合体が好ましい。

[0093] ポリアリーレンスルファイトとしてはポリフェニレンスルファイトが好ましい。また上記各他のポリマーは架橋されていてもよい。架橋方法としては、上記(4)で述べた方法が挙げられる。上記各他のポリマーはグラフト重合により変性されていてもよい。グラフト重合に用いることができる化合物としては、上記(3)で述べた化合物が挙げられる。ポリブ

ロピレンに上記他のポリマーを添加する場合の添加量は、被覆層を構成する樹脂の質量を100質量%として、20質量%以下であるのが好ましい。

[0094] [3] 複合微多孔膜の製造方法

本発明の複合微多孔膜の製造方法としては、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、(a) 上記ポリプロピレンとその良溶媒とを含む混合液を塗布し、次いで良溶媒を除去して塗布層のポリプロピレン濃度を上げることにより、ポリプロピレン相と良溶媒相とに分離した構造とした後、良溶媒の残部を除去する方法、(b) 上記混合液を塗布し、冷却することによりポリプロピレン相と良溶媒相とに分離した構造とした後、良溶媒を除去する方法、(c) 上記混合液を塗布し、ポリプロピレンに対する貧溶媒に接触させた後、良溶媒を選択的に揮発させて塗布層をポリプロピレン相と貧溶媒相とに分離した構造とし、貧溶媒を除去する方法、及び(d) 上記ポリプロピレンと良溶媒と貧溶媒とを含む混合液を塗布し、良溶媒を選択的に除去して塗布層をポリプロピレン相と貧溶媒相とに分離した構造とした後、貧溶媒を除去する方法がある。

[0095] 良溶媒としては、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン(THF)、ヘキサン、ヘプタン等を挙げることができる。貧溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等を挙げることができる。上記(d)の方法において、良溶媒と貧溶媒の配合割合は特に制限されないが、良溶媒／貧溶媒の質量比で10／90～99／1であるのが好ましく、20／80～80／20であるのがより好ましい。

[0096] 上記(a)～(d)のいずれの方法においても、塗布する各混合液(以下特段の断りがない限り単に「塗布液」とよぶ)のポリプロピレン濃度は0.5～10質量%とする。塗布液のポリプロピレン濃度が0.5質量%未満だと、一度の塗布でコーティングできるポリプロピレン量が不十分である。塗布の繰り返しは、製造効率が低下するので好ましくない。一方塗布液のポリプロピレン濃度を10質量%超とすると、コーティングされるポリプロピレン量が多くなりすぎるために被覆層が不均一となったり、透気度が悪化したりする。

[0097] 塗布液には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材等の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

[0098] 塗布方法としては慣用の流延又は塗布方法、例えばディップコーテー法、ロールコーテー法、エアナイフコーテー法、ブレードコーテー法、ロッドコーテー法、バーコーター法、コンマコーテー法、グラビアコーテー法、シルクスクリーンコーテー法、ダイコーテー法、マイクログラビアコーテー法等が挙げられる。

[0099] 塗布後の各混合液から良溶媒や貧溶媒を除去する方法としては、風乾、熱風乾燥、オーブン内での加熱乾燥等慣用の方法でよい。必要に応じて減圧乾燥してもよい。好ましくは、風乾した後、熱乾燥する。熱乾燥処理温度はポリエチレンの結晶分散温度以下であるのが好ましい。ポリエチレンの結晶分散温度は通常90°Cである。熱乾燥処理温度は50—90°Cの範囲であるのがより好ましい。熱乾燥処理時間は限定的ではないが、1—90分の範囲であるのが好ましい。

[0100] 上記(a)の方法では、良溶媒を除去して塗布層のポリプロピレン濃度を上げることによりポリプロピレン相と良溶媒相にミクロ相分離し、得られた相分離構造を良溶媒除去によって固定化することにより細孔が形成される。ポリプロピレン相と良溶媒相が良好にミクロ相分離した構造とするために、混合液をポリオレフィン微多孔膜に塗布した後、室温程度で風乾し、次いで熱乾燥するのが好ましい。

[0101] 上記(c)及び(d)の方法では、樹脂相が貧溶媒によりミクロ相分離された構造を、貧溶媒除去によって固定化することにより、細孔が形成される。従って、乾燥時に良溶媒は貧溶媒より先に揮発するのが好ましい。このため良溶媒の沸点は貧溶媒の沸点以下であるのが好ましく、貧溶媒の沸点より低いのがより好ましい。また良溶媒と貧溶媒は共沸しないのが好ましい。

[0102] 被覆層の形成量は、得られる複合微多孔膜の厚さを25 μ mに換算した場合の透気度が50—10,000秒／100 cc、好ましくは100—3,000秒／100 ccとなるように調整する。ポリオレフィン微多孔膜の平均貫通孔径や空孔率によても異なるが、被覆層の形成量は一般的に1m²当りのポリオレフィン微多孔膜に対して固形分質量で0.1—5gであるのが好ましく、0.5—3gであるのがより好ましい。被覆層の形成量を0.1 g／m²未満とすると高温保存特性の向上が不十分となり、一方5g／m²超とすると透過性が悪化する恐れがある。

[0103] 被覆層の平均貫通孔径も、複合微多孔膜の透気度(厚さ:25 μ m換算)が上記範囲

内となるように調整する。被覆層の孔径は、混合液中のポリプロピレン濃度、良溶媒の種類、貧溶媒の種類、塗布方法、乾燥速度等を適宜選択することにより制御できる。但し被覆層の平均貫通孔径をポリオレフィン微多孔膜の平均貫通孔径以上とするのが好ましく、これにより透過性の大きな低下をきたすことなく、微多孔膜のメルトダウン特性及び高温保存特性を向上させることができる。

[0104] 被覆層はポリオレフィン微多孔膜の片面にのみ形成してもよいし、両面に形成してもよい。但し被覆層をポリオレフィン微多孔膜の片面にのみ形成した場合、電池を組み立てる際に、複合微多孔膜の被覆層が形成された面を正極側にするのが好ましい。

[0105] [4] 複合微多孔膜

本発明の好ましい実施態様による複合微多孔膜は、以下の物性を有する。

(1) 空孔率は25～95%であり、30～90%であるのが好ましく、35～85%であるのがより好ましい。空孔率が25%未満では良好な透気度が得られない。一方95%を超えると電池安全性とインピーダンスのバランスがとれなくなる。

(2) 厚さを $25\text{ }\mu\text{m}$ に換算した場合の透気度は50～10,000秒／100 ccであり、100～3,000秒／100 ccであるのが好ましい。透気度が50～10,000秒／100 ccであることにより電池容量が大きく、電池のサイクル特性も良好である。透気度が10,000秒／100 ccを超えると、複合微多孔膜を電池用セパレータとして用いた場合に、電池容量が小さくなる。一方50秒／100 cc未満だと、電池内部の温度上昇時にシャットダウン速度が遅く、安全性が低下する恐れがある。

(3) 突刺強度は5,000 mN／ $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。突刺強度が5,000 mN／ $25\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、複合微多孔膜を電池用セパレータとして電池に組み込んだ場合に短絡が発生する恐れがある。

(4) シャットダウン温度は120～140°Cである。

(5) メルトダウン温度は155°C以上である。

(6) リチウム二次電池に組み込んだ場合の80°C／30日間保存後の電池容量回復率(保存後の電池容量×100／初期電池容量)は70%以上である。

[0106] このように、本発明の複合微多孔膜は、透過性、機械的強度、シャットダウン特性、

メルトダウン特性及び高温保存特性のバランスに優れているので、電池用セパレータ、フィルター等として好適に使用できる。なお複合微多孔膜の厚さは用途に応じて適宜選択できるが、例えば電池用セパレータとして使用する場合、10～200 μm にするのが好ましい。

[0107] [5] 電池

本発明の複合微多孔膜は、ニッケル－水素電池、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－亜鉛電池、銀－亜鉛電池、リチウム二次電池、リチウムポリマー二次電池等の二次電池のセパレータとして好ましく用いることができるが、特にリチウム二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。以下リチウム二次電池を例にとって説明する。

[0108] リチウム二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層されており、セパレータが電解液(電解質)を含有している。電極の構造は特に限定されず、公知の構造であつてよい。例えば、円盤状の正極及び負極が対向するように配設された電極構造(コイン型)、平板状の正極及び負極が交互に積層された電極構造(積層型)、帯状の正極及び負極が重ねられて巻回された電極構造(巻回型)等にすることができる。

[0109] 正極は、通常(a) 集電体と、(b) その表面に形成され、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む層とを有する。正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物(リチウム複合酸化物)、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられ、遷移金属としては、V、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。リチウム複合酸化物の好ましい例としては、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、 α -NaFeO₂型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物等が挙げられる。負極は、(a) 集電体と、(b) その表面に形成され、負極活物質を含む層とを有する。負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック等の炭素質材料が挙げられる。

[0110] 電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解することにより得られる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_{2-\frac{10}{10}}\text{Cl}_{\frac{10}{10}}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチ

ルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高沸点及び高誘電率の有機溶媒や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低沸点及び低粘度の有機溶媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。特に高誘電率の有機溶媒は粘度が高く、低粘度の有機溶媒は誘電率が低いため、両者の混合物を用いるのが好ましい。

[0111] 電池を組み立てる際、セパレータに電解液を含浸させる。これによりセパレータ(微多孔膜)にイオン透過性を付与することができる。通常、含浸処理は微多孔膜を常温で電解液に浸漬することにより行う。円筒型電池を組み立てる場合、例えば正極シート、複合微多孔膜からなるセパレータ、及び負極シートをこの順に積層し、得られた積層体を一端より巻き取って捲回型電極素子とする。得られた電極素子を電池缶に挿入し、上記電解液を含浸させ、さらに安全弁を備えた正極端子を兼ねる電池蓋を、ガスケットを介してかしめることにより電池を作製することができる。

実施例

[0112] 本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

実施例1

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

M_w が 2.0×10^6 である30質量%の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)と、 M_w が 3.5×10^5 である70質量%の高密度ポリエチレン(HDPE)とからなる100質量部の組成物($M_w/M_n: 16.8$ 、融点:135°C、結晶分散温度:90°C)に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンを0.375質量部加えたポリエチレン組成物を調製した。得られたポリエチレン組成物を二軸押出機(内径58 mm、 $L/D=42$ 、強混練タイプ)に30質量部投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから70質量部の流動パラフィンを供給し、210°C及び200 rpmの条件で溶融混練して、押出機中でポリエチレン溶液を調製した。得られたポリエチレン溶液を、押出機の先端に設置されたTダイから、二軸延伸した時に厚さが $25 \mu m$ 程度になるように押し出し、40°Cに温調した冷却ロールで引き取りながら、ゲル状成

形物を形成した。得られたゲル状成形物を、連続延伸機により112°Cの温度で5×5倍に二軸延伸した。得られた延伸膜を20 cm×20 cmのアルミニウム製の枠に固定し、洗浄槽中で25°Cに温調した塩化メチレンに浸漬し、100 rpmで3分間振動させながら洗浄した。洗浄した膜を室温で風乾した後、テンターに保持しながら125°Cの温度で10分間熱固定処理することによりポリエチレンの微多孔膜を作製した。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表1に示す。

[0114] (2) ポリプロピレンの調製

十分に窒素置換した攪拌機付き4つロフラスコに、100 mlのジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液(濃度:2 mol/1)、及び150 mlのトルエンを入れ、8.3 molのプロピレンを導入した後、攪拌しながら-80°Cに冷却した。-80°Cに維持したまま、20 mlのトリス(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)バナジウムのトルエン溶液(濃度:0.1 mol/1)を加え、重合を開始した。15時間重合した後、攪拌を停止し、-78°Cに冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に、反応液を注いだ。生成した粗ポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄した後、室温で減圧乾燥することにより27 gのポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンのMw、分子量分布(Mw/Mn)、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

[0115] (3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンにトルエンを加え、室温で12時間攪拌し、固体分濃度が2質量%の溶液を調製した。得られたポリプロピレンのトルエン溶液を、上記(1)で作製したポリエチレン微多孔膜にディップコーティング法により室温で塗布し、室温で24時間風乾した後、80°Cの温度で1時間乾燥することにより複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。

[0116] (4) リチウム二次電池の作製

図1は作製したコイン型リチウム二次電池の構成を示す断面図である。図1を参照してリチウム二次電池の作製手順を説明する。

(a) 正極の作製

87質量部のリチウム・コバルト複合酸化物(LiCoO₂)、10質量部の鱗片状グラファイト、及び3質量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)を、N-メチル-2-ピロリドンに加え、1

時間攪拌して充分に混合し、ペースト状の正極活物質剤を調製した。

[0117] 得られた正極活物質剤を、アルミニウム箔からなる集電体1a上にドクターブレード法により塗布して均一な厚さの層を形成し、これを乾燥して正極活物質層1bとした。得られた積層体を ϕ 14 mmの円形に打ち抜いて集電体1a表面に正極活物質層1bが形成された正極1を得た。

[0118] (b) 負極の作製

95質量部のメソフェーズカーボンマイクロビーズ、及び5質量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)をN-メチル-2-ピロリドンに加え、十分に混合してペースト状の負極活物質剤を調製した。得られた負極活物質剤を、銅箔からなる集電体2a上にドクターブレード法により塗布し、均一な厚さの層を形成し、これを乾燥して負極活物質層2bとした。得られた積層体を ϕ 14 mmの円形に打ち抜いて集電体2a表面に負極活物質層2bが形成された負極2を得た。

[0119] (c) 電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を、EC/DEC=30/70の体積比で混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にLiPF₆を1モル/リットルとなるように添加して電解液3を調製した。

[0120] (d) 電池の組み立て

得られた正極1及び負極2を減圧下、150°Cの温度で加熱し、電極中の水分及びN-メチル-2-ピロリドンをほぼ完全に除去した。乾燥した正極1及び負極2をそれぞれ正極ケース11及び負極ケース12に溶接し、これらの間に上記(3)で作製した複合微多孔膜からなるセパレータ4を挟んだ。次いで電解液3を注入した後、ガスケット5で密封してコイン型リチウム二次電池を作製した。

[0121] 実施例2

ポリプロピレンのトルエン溶液の濃度を5質量%とした以外実施例1と同様にして、複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0122] 実施例3

ポリプロピレンのトルエン溶液の濃度を8質量%とした以外実施例1と同様にして、

複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0123] 実施例4

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

十分に窒素置換した攪拌機付き4つロフラスコに、25 mlのエチルアルミニウムジブロミドのトルエン溶液(濃度:2mol/1)、及び150 mlのトルエンを入れ、8.3 molのプロピレンを導入した後、攪拌しながら-55°Cに冷却した。-55°Cに維持したまま、50 mlのVCl₄のトルエン溶液(濃度:0.1 mol/1)を加え、重合を開始した。15時間重合した後、攪拌を停止し、-78°Cに冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に、反応液を注いだ。生成した粗ポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄した後、室温で減圧乾燥することにより9.7 gのポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンのM_w、M_w/M_n、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンにトルエンを加え、室温で12時間攪拌し、5質量%溶液を調製した以外実施例1と同様にして、被覆層を形成することにより複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。

(4) リチウム二次電池の作製

上記(3)で得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0124] 実施例5

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

十分に窒素置換した攪拌機付き4つロフラスコに、25 mlのジイソブチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液(濃度:2mol/1)、及び150 mlのトルエンを入れ、8.3 molのプロピレンを導入した後、攪拌しながら-78°Cに冷却した。-78°Cに維持したまま、

50 mlのV(acetylacetonato)₃のトルエン溶液(濃度:0.1 mol/L)を加え、重合を開始した。24時間重合した後、攪拌を停止し、-78°Cに冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に、反応液を注いだ。生成した粗ポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄した後、室温で減圧乾燥することにより15 gのポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンのM_w、M_w/M_n、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンを用い、実施例1と同様にして被覆層を形成することにより複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。

(4) リチウム二次電池の作製

上記(3)で得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0125] 実施例6

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

十分に窒素置換した2Lの攪拌機付きオートクレーブにトルエンを150 ml入れ、温度を21°Cに保持した。同温度でエチルアルミニウムセスキクロライドを90 mmol加えた。次いでTi(OBu)₄のトルエン溶液(濃度:1 mol/L)を3ml加え、攪拌しながらプロピレンを8.3 mol導入した。プロピレンを導入し終わった時点を重合開始とし、8時間重合した。その後攪拌を停止し、-60°Cに冷却した5Lのメタノール中に反応溶液を入れ、ポリマーを析出させることにより重合を停止した。生成した粗ポリマーをメタノールで5回洗浄した後、室温で乾燥した。得られたポリプロピレンの収量は19 gであった。得られたポリプロピレンのM_w、M_w/M_n、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンを用い、実施例1と同様にして被覆層を形成することにより複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。

(4) リチウム二次電池の作製

上記(3)で得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0126] 実施例7

ポリプロピレンのトルエン溶液を、グラビアコーティング法によりポリエチレン微多孔膜の片面に塗布した以外実施例1と同様にして、複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0127] 比較例1

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製し、これを用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0128] 比較例2

ポリプロピレンのトルエン溶液の濃度を0.2質量%とした以外実施例1と同様にして、複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0129] 比較例3

ポリプロピレンのトルエン溶液の濃度を12質量%とした以外実施例1と同様にして、複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0130] 比較例4

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

十分に窒素置換した攪拌機付き4つ口フラスコに、25 mlのエチルアルミニウムジブロミドのトルエン溶液(濃度:2mol/1)、及び150 mlのトルエンを入れ、8.3 molのプロピレンを導入した後、攪拌しながら-78°Cに冷却した。-78°Cに維持したまま、50 mlのV(acetylacetone)₃のトルエン溶液(濃度:0.1 mol/1)を加え、重合を開始した。2時間30分重合後、攪拌を停止し、-78°Cに冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に反応

液を注いだ。生成した粗ポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄した後、室温で減圧乾燥することにより1.4 gのポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンのMw、Mw/Mn、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンを用い、実施例1と同様にして被覆層を形成することにより複合微多孔膜を作製した。ポリプロピレンの付着量を表1に示す。

(4) リチウム二次電池の作製

上記(3)で得られた複合微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0131] 比較例5

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

十分に窒素置換した攪拌機付き4つロフラスコに、10 mlのB(C₆F₅)₃のトルエン溶液(濃度:0.4 mol/1)、10 mlのAl(n-C₈H₁₇)₃Clのトルエン溶液(濃度:4 mol/1)、及び150 mlのトルエンを入れ、8.3 molのプロピレンを導入した後、攪拌しながら-60°Cに冷却した。-60°Cに維持したまま、10 mlのMe₂C(CpFlu)ZrMe₂のトルエン溶液(濃度:0.1 mol/1)を加え、重合を開始した。2時間重合後、攪拌を停止し、-78°Cに冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に反応液を注いだ。生成した粗ポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄した後、室温で減圧乾燥することにより4.3 gのポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンのMw、Mw/Mn、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンが2質量%となるようにトルエンを加え、室温で12時間攪拌したが、溶解せず、塗布液を調製できなかつた。

[0132] 比較例6

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

特開昭63-264607号の実施例1と同様にして、 $MgCl_2$ 搅拌Ti触媒を調製した。この触媒を用いて、水素ガスの添加量を1500 mlとした以外特開昭63-264607号の応用例1と同様にして、ポリプロピレンを調製した。得られたポリプロピレンのMw、Mw/Mn、トルエンに対する溶解量[g/100 g(25°C)]、及びラセミダイアド分率[r]を表1に示す。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンが2質量%となるようにトルエンを加え、室温で12時間攪拌したが、溶解せず、塗布液を調製できなかった。

[0133] 比較例7

(1) ポリエチレン微多孔膜の作製

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

(2) ポリプロピレンの調製

比較例6と同様にしてポリプロピレンを調製した。

(3) 被覆層の形成

上記(2)で得られたポリプロピレンにデカリンを加え、120°Cの温度で12時間攪拌し、2質量%溶液を調製した。このポリプロピレン溶液を120°Cに保温しながら、ディップコーター法によりポリエチレン微多孔膜に塗布したが、ポリエチレン微多孔膜が破膜した。

[0134] 比較例8

市販のポリプロピレン微多孔膜(商品名及び型番:セルガード2400、セルガード(株)製)を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0135] 比較例9

市販のポリプロピレン層/ポリエチレン層/ポリプロピレン層からなる3層微多孔膜(商品名及び型番:セルガード2300、セルガード(株)製)を用いて実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0136] 実施例1~7及び比較例2~4で作製したポリエチレン微多孔膜及び複合微多孔膜

、比較例1、5～7で作製したポリエチレン微多孔膜、並びに比較例8、9で用いた市販微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0137] (1) 厚さ: (株)ミツトヨ製接触式厚み計により測定した。

(2) 空孔率: 質量法により測定した。

(3) 透気度: JIS P8117により測定した(膜厚: 25 μ m換算)。

(4) 突刺強度: 直径1 mm (0.5 mm R) の針を用いて速度2mm/秒で、複合微多孔膜を突き刺したときの最大荷重を測定した(膜厚: 25 μ m換算)。

(5) シャットダウン温度: 加熱することにより、透気度が10万秒/100cc以上となる温度を測定した。

(6) メルトダウン温度: 加熱することにより、膜が溶融し、破膜する温度を測定した。

(7) Mw及び分子量分布: ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により得られた積分曲線から求めた。測定機器: Waters Corporation製GPC-150C、カラム: 昭和電工(株)製Shodex UT806M、カラム温度: 135°C、溶媒: o-ジクロルベンゼン、溶媒流速: 1.0 ml/分、サンプル濃度: 0.1 wt% (溶解条件: 135°C/1h、インジェクション量: 500 μ l) の条件で測定した。ポリプロピレンの検量線は、標準試料(単分散ポリスチレン)の測定により求めた検量線を用いて作成した。

(8) ラセミダイアド分率[r]: ^{13}C -NMR測定により得られたピーク強度の積分値から求めた。測定機器: Varian Inc.製XL-200型NMR(PFTパルスフーリエ変換装置付き)、周波数: 50MHz、温度: 120°C、パルス幅: 8.2 μ s $\pi/3$ 、パルス間隔: 4秒、積算回数: 5,000の条件で測定した。試料は、トリクロルベンゼンとベンゼンの混合溶液(溶量比: トリクロルベンゼン/ベンゼン=2/1)に溶解することにより調製した。

(9) 被覆層の均一性: 目視により観察した。判定基準を示す記号は○:「良好」、及び×:「悪い」をそれぞれ示す。

[0138] 実施例1～7及び比較例1～4、8、9で作製したリチウム二次電池の高温保存特性(容量回復率)を以下の方法で測定した。まずリチウム二次電池の高温保存前の放電容量(初期容量)を充放電試験機により測定し、電池を80°Cの温度で30日間保存した後、再び放電容量を同じ方法で測定した。容量回復率(%)は、式: (高温保存後の容量 × 100) / 初期容量に従って算出した。結果を表1に示す。

[0139] [表1]

例No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリオレフィン微多孔膜				
ポリオレフィン (PO)				
超高分子量ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	2.0×10 ⁶ 30	2.0×10 ⁶ 30	2.0×10 ⁶ 30	2.0×10 ⁶ 30
高密度ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	3.5×10 ⁵ 70	3.5×10 ⁵ 70	3.5×10 ⁵ 70	3.5×10 ⁵ 70
(Mw/Mn)/融点(℃)/結晶分散温度(℃)	16.8/135/90	16.8/135/90	16.8/135/90	16.8/135/90
溶融混練物				
成膜用溶剤	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン
PO組成物濃度 (質量%)	30	30	30	30
製膜条件				
延伸温度 (℃)	112	112	112	112
延伸倍率 (MD×TD)倍	5×5	5×5	5×5	5×5
熱固定処理 温度(℃)/時間(分)	125/10	125/10	125/10	125/10
ポリオレフィン微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.2	23.2	23.2	23.2
空孔率 (%)	39.6	39.6	39.6	39.6
透気度 (sec/100cc)	514	514	514	514
突刺強度 (mN)	6370	6370	6370	6370
シャットダウン温度 (℃)	135	135	135	135
メルトダウン温度 (℃)	160	160	160	160
ポリプロピレン被覆層				
ポリプロピレン (PP)				
分子量 (Mw)	68000	68000	68000	10000
分子量分布 (Mw/Mn)	1.5	1.5	1.5	2
トルエンに対する溶解量 ⁽¹⁾ [g/100g(25℃)]	≥15	≥15	≥15	≥15
ラセミダイアド分率 [r]	0.79	0.79	0.79	0.59
コーティング条件				
面	両面	両面	両面	両面
PP溶液濃度 (質量%)	2	5	8	2
被覆層				
PP付着量 (g/m ²)	0.78	1.68	2.25	0.96
均一性 (目視)	○	○	○	○
複合微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.4	23.9	24.3	23.5
空孔率 (%)	37.4	32.6	29.8	34.5
透気度 (sec/100cc)	765	1468	1781	1092
突刺強度 (mN)	6517	6762	7154	6566
シャットダウン温度 (℃)	135	135	135	135
メルトダウン温度 (℃)	165	165	165	160
リチウム二次電池の高温保存特性				
容量回復率 ⁽²⁾ (%)	75	80	>80	75

表1(続き)

例No.	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
ポリオレフィン微多孔膜				
ポリオレフィン (PO)				
超高分子量ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	2.0×10^6 30	2.0×10^6 30	2.0×10^6 30	2.0×10^6 30
高密度ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	3.5×10^6 70	3.5×10^6 70	3.5×10^6 70	3.5×10^6 70
(Mw/Mn)/融点(℃)/結晶分散温度(℃)	16.8/135/90	16.8/135/90	16.8/135/90	16.8/135/90
溶融混練物				
成膜用溶剤	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン
PO組成物濃度 (質量%)	30	30	30	30
製膜条件				
延伸温度 (℃)	112	112	112	112
延伸倍率 (MD×TD)倍	5×5	5×5	5×5	5×5
熱固定処理 温度(℃)/時間(分)	125/10	125/10	125/10	125/10
ポリオレフィン微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.2	23.2	23.2	23.2
空孔率 (%)	39.6	39.6	39.6	39.6
透気度 (sec/100cc)	514	514	514	514
突刺強度 (mN)	6370	6370	6370	6370
シャットダウン温度 (℃)	135	135	135	135
メルトダウン温度 (℃)	160	160	160	160
ポリプロピレン被覆層				
ポリプロピレン (PP)				
分子量 (Mw)	260000	51000	68000	—
分子量分布 (Mw/Mn)	1.1	2.0	1.5	—
トルエンに対する溶解量 ⁽¹⁾ [g/100g(25℃)]	≥15	≥15	≥15	—
ラセミダイアド分率 [r]	0.7	0.17	0.79	—
コーティング条件				
面	両面	両面	片面	—
PP溶液濃度 (質量%)	5	2	2	—
被覆層				
PP付着量 (g/m ²)	1.21	0.83	0.51	—
均一性 (目視)	○	○	○	—
複合微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.8	23.8	23.5	—
空孔率 (%)	35.2	36.8	36.8	—
透気度 (sec/100cc)	954	802	746	—
突刺強度 (mN)	6566	6664	6468	—
シャットダウン温度 (℃)	135	135	135	—
メルトダウン温度 (℃)	165	165	165	—
リチウム二次電池の高温保存特性				
容量回復率 ⁽²⁾ (%)	80	80	75	60

表1(続き)

例No.	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリオレフィン微多孔膜				
ポリオレフィン (PO)				
超高分子量ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	2.0×10 ⁶ 30	2.0×10 ⁶ 30	2.0×10 ⁶ 30	2.0×10 ⁶ 30
高密度ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	3.5×10 ⁵ 70	3.5×10 ⁵ 70	3.5×10 ⁵ 70	3.5×10 ⁵ 70
(Mw/Mn)/融点(℃)/結晶分散温度(℃)	16.8/135/90	16.8/135/90	16.8/135/90	16.8/135/90
溶融混練物				
成膜用溶剤	流動バラフ イン	流動バラフ イン	流動バラフ イン	流動バラフ イン
PO組成物濃度 (質量%)	30	30	30	30
製膜条件				
延伸温度 (℃)	112	112	112	112
延伸倍率 (MD×TD)倍	5×5	5×5	5×5	5×5
熟固定処理 温度(℃)/時間(分)	125/10	125/10	125/10	125/10
ポリオレフィン微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.2	23.2	23.2	23.2
空孔率 (%)	39.6	39.6	39.6	39.6
透気度 (sec/100cc)	514	514	514	514
突刺強度 (mN)	6370	6370	6370	6370
シャットダウン温度 (℃)	135	135	135	135
メルトダウン温度 (℃)	160	160	160	160
ポリプロピレン被覆層				
ポリプロピレン (PP)				
分子量 (Mw)	68000	68000	3000	94000
分子量分布 (Mw/Mn)	1.5	1.5	1.4	1.8
トルエンに対する溶解量 ⁽¹⁾ [g/100g(25℃)]	≥15	≥15	≥15	≤0.1
ラセミダイアド分率 [r]	0.79	0.79	0.66	0.94
コーティング条件				
面	両面	両面	両面	—
PP溶液濃度 (質量%)	0.2	12	2	2 (溶解せず)
被覆層				
PP付着量 (g/m ²)	0.03	5.81	2.55	—
均一性 (目視)	○	×	○	—
複合微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.3	28.1	24.6	—
空孔率 (%)	39.5	26.5	27.2	—
透気度 (sec/100cc)	519	21216	19456	—
突刺強度 (mN)	6370	7252	6468	—
シャットダウン温度 (℃)	135	135	135	—
メルトダウン温度 (℃)	160	165	160	—
リチウム二次電池の高温保存特性				
容量回復率 ⁽²⁾ (%)	60	65	60	—

表1(続き)

例No.	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
ポリオレフィン微多孔膜			(市販PP微多孔膜)	(市販3層微多孔膜)
ポリオレフィン (PO)				
超高分子量ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	2.0×10^6 30	2.0×10^6 30	—	—
高密度ポリエチレン 分子量 (Mw) 含有量 (質量%)	3.5×10^5 70	3.5×10^5 70	—	—
(Mw/Mn)/融点(℃)/結晶分散温度(℃)	16.8/135/90	16.8/135/90	—	—
溶融混練物				
成膜用溶剤	流动バラフィン	流动バラフィン	—	—
PO組成物濃度 (質量%)	30	30	—	—
製膜条件				
延伸温度 (℃)	112	112	—	—
延伸倍率 (MD×TD)倍	5×5	5×5	—	—
熱固定処理 温度(℃)/時間(分)	125/10	125/10	—	—
ポリオレフィン微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	23.2	23.6	—	—
空孔率 (%)	39.6	39.6	—	—
透気度 (sec/100cc)	514	514	—	—
突刺強度 (mN)	6370	6370	—	—
シャットダウン温度 (℃)	135	135	—	—
メルトダウン温度 (℃)	160	160	—	—
ポリプロピレン被覆層				
ポリプロピレン (PP)				
分子量 (Mw)	142000	142000	—	—
分子量分布 (Mw/Mn)	5.7	5.7	—	—
トルエンに対する溶解量 ⁽¹⁾ [g/100g(25℃)]	≤0.1	≤0.1	—	—
ラセミダイアド分率 [r]	0.01	0.01	—	—
コーティング条件				
面	—	両面	—	—
PP溶液濃度 (質量%)	2 (溶解せず)	2	—	—
被覆層				
PP付着量 (g/m ²)	—	—	—	—
均一性 (目視)	—	—	—	—
複合微多孔膜の物性				
厚さ (μm)	—	(破膜)	25	25
空孔率 (%)	—	—	35	38
透気度 (sec/100cc)	—	—	700	550
突刺強度 (mN)	—	—	3773	4312
シャットダウン温度 (℃)	—	—	165	145
メルトダウン温度 (℃)	—	—	175	175
リチウム二次電池の高温保存特性				
容量回復率 ⁽²⁾ (%)	—	—	>80	>80

[0140] 注:(1) 25℃の温度における100 gのトルエンに対する溶解量。

(2) (高温保存後の容量×100)／初期容量。

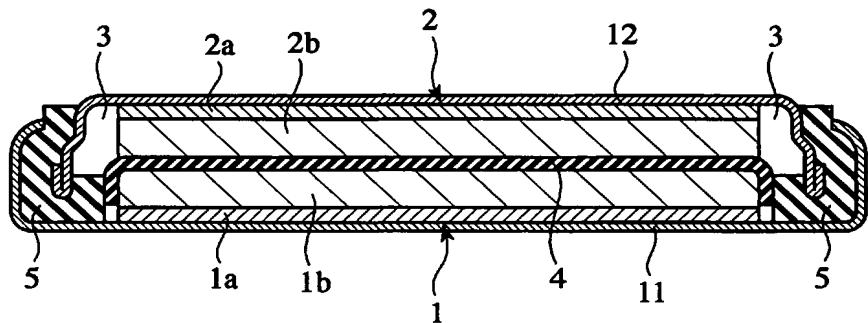
[0141] 表1に示すように、本発明の方法により製造した実施例1～7の複合微多孔膜は、空孔率、透気度、突刺強度、シャットダウン温度、メルトダウン温度及び高温保存特性のバランスに優れていた。一方比較例1では被覆層を形成しなかつたため、高温

保存特性が劣っていた。比較例2では、ポリプロピレン層の形成量が0.1 g/m²未満であったため、高温保存特性が劣っていた。比較例3では、ポリプロピレン層の形成量が5g/m²超であったため、透気度が劣っており、またポリプロピレン層が不均一であつたことにより高温保存特性が劣っていた。比較例4では、ポリプロピレンのMwが本発明の範囲外であったため、透気度及び高温保存特性が劣っていた。比較例5～7では、ポリプロピレンのトルエンに対する溶解量が本発明の範囲外であったためトルエンを溶媒とする塗布液を調製できず、特に比較例7では、貧溶媒であるデカリンのみを溶媒として塗布液を調製したため高温(120℃)で塗布することとなり、ポリエチレン微多孔膜が破膜した。比較例8の微多孔膜はポリプロピレンからなるためシャットダウン温度が高すぎ、電池安全性に劣っていた。比較例9の微多孔膜は、ポリプロピレン層/ポリエチレン層/ポリプロピレン層の3層構造を有するものの、シャットダウン温度が高すぎ、電池安全性に劣っていた。

請求の範囲

- [1] ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、ポリプロピレンを含む被覆層が形成された複合微多孔膜であって、前記ポリプロピレンの質量平均分子量は5,000～500,000の範囲内であり、前記ポリプロピレンの25℃の温度における100 gのトルエンに対する溶解量は0.5 g以上であり、厚さを25 μ mに換算した場合の透気度は50～10,000秒／100 ccであることを特徴とする複合微多孔膜。
- [2] 請求項1に記載の複合微多孔膜において、前記被覆層は、1m²当りの前記ポリオレフィン微多孔膜に対して0.1～5g形成されていることを特徴とする複合微多孔膜。
- [3] 請求項1又は2に記載の複合微多孔膜を製造する方法であって、前記ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、
 - (a) 前記ポリプロピレンとその良溶媒とを含む混合液を塗布し、前記良溶媒を除去して前記ポリプロピレンの濃度を上げることにより、前記ポリプロピレンの相と前記良溶媒の相とに分離した構造とした後、前記良溶媒の残部を除去するか、
 - (b) 前記混合液を塗布し、冷却することにより前記ポリプロピレンの相と前記良溶媒の相とに分離した構造とした後、前記良溶媒を除去するか、
 - (c) 前記混合液を塗布し、前記ポリプロピレンに対する貧溶媒に接触させた後、前記良溶媒を選択的に揮発させて塗布層を前記ポリプロピレンの相と前記貧溶媒の相とに分離した構造とし、前記貧溶媒を除去するか、
 - (d) 前記ポリプロピレンと前記良溶媒と前記貧溶媒とを含む混合液を塗布し、前記良溶媒を選択的に除去して塗布層を前記ポリプロピレンの相と前記貧溶媒の相とに分離した構造とした後、前記貧溶媒を除去することを特徴とする方法。
- [4] 請求項1又は2に記載の複合微多孔膜からなることを特徴とする電池用セパレータ。
- [5] 請求項1又は2に記載の複合微多孔膜を電池用セパレータとして用いたことを特徴とする電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/36, B32B5/32, 27/32, H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/36, B32B5/32, 27/32, H01M2/16, B01D69/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-133236 A (Japan Storage Battery Co., Ltd., GS Merukotekku Kabushiki Kaisha), 12 May, 2000 (12.05.00), Claims; Par. Nos. [0019], [0027] to [0028], [0034] (Family: none)	1-2, 4-5 3
A	JP 2001-153583 A (Ube Industries, Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims; Par. Nos. [0024] to [0031] (Family: none)	1-5
A	JP 2-129238 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 17 May, 1990 (17.05.90), Claims & US 4863792 A & EP 365112 A	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2005 (08.02.05)Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-150583 A (Ube Industries, Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08J9/36, B32B5/32, 27/32, H01M2/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08J9/36, B32B5/32, 27/32, H01M2/16, B01D69/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-133236 A (日本電池株式会社, ジーエス・メルコ テック株式会社) 2000. 05. 12, 特許請求の範囲, 【001 9】 , 【0027】 ~ 【0028】 , 【0034】 (ファミリーなし)	1-2, 4-5 3
A	JP 2001-153583 A (宇部興産株式会社) 2001. 06. 05, 特許請求の範囲, 【0024】 ~ 【003 1】 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4J 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2-129238 A (ミネツ マニシング アンド マニュファクチャリング 株会 -) 1990. 05. 17, 特許請求の範囲 & US 4863792 A & EP 365112 A	1-5
A	JP 2001-150583 A (宇部興産株式会社) 2001. 06. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5